

Kristallstruktur des Quecksilber(II)-Cryptats [Hg(cryptand 222)][{Hg(SCN)₃}₂] mit einem kettenförmigen Tri(thiocyanato)mercurat(II)-Anion

Crystal Structure of the Mercury(II) Cryptate [Hg(cryptand 222)][{Hg(SCN)₃}₂]
Containing a Tri(thiocyanato)mercurate(II) Anion with a Chain Structure

Joachim Pickardt*, Gill-Taik Gong, Isabella Hoffmeister

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Z. Naturforsch. **50 b**, 993–996(1995); eingegangen am 15. Dezember 1994

[2.2.2]Cryptand, Mercury(II) Complexes, Trithiocyanatomercurate(II), Crystal Structure

The reaction of [2.2.2]cryptand, 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosane, with mercuric thiocyanate yields crystals of [Hg(cryptand 222)][{Hg(SCN)₃}₂]. The compound crystallizes monoclinically, space group C2/c, *Z* = 4, *a* = 2478.3(12), *b* = 1540.4(4), *c* = 1049.4(3) pm, β = 108.77(3)°. In the cation the mercury atom is 8-coordinated by six oxygen and two nitrogen atoms with distances Hg–N 220(2) pm and Hg–O 268.8(9) pm (mean value). The polymeric anion consists of infinite chains –Hg–SCN–Hg– with bond distances Hg–S 254.2(4) and Hg–N 257(2) pm. Each Hg atom carries two additional terminal SCN ligands, with a mean Hg–S distance of 244(1) pm; the distance from Hg to the N atom of an SCN ligand of a neighbouring Hg atom is 300(2) pm, probably indicating an additional, although weak bonding.

Einleitung

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Strukturen und Koordinationsverhältnisse von Cryptand-Komplexen haben wir Reaktionen von Halogeniden und Pseudohalogeniden der Metalle der 1. und 2. Nebengruppen mit dem Cryptanden 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan („cryptand 222“) durchgeführt. Dabei konnten wir feststellen, daß im Fall von Quecksilber(II)-Verbindungen einerseits eine Komplexierung des Quecksilber(II)-Ions erfolgt, daneben aber auch durch Reaktion der dabei freigesetzten Halogenidionen mit überschüssigem Quecksilberhalogenid interessante Mercurat-Anionen gebildet werden können; diese „Nebenreaktionen“ haben bisher jedoch nur marginale Beachtung gefunden. Bei Einsatz von Quecksilber(II)-chlorid konnten wir so z.B. ein Anion [HgCl₃]₂²⁻ erhalten [1], mit Quecksilber(II)-iodid wurde ein Ion [Hg₃I₈]²⁻ gebildet, unseres Wissens das erste Beispiel für ein diskretes Oktaiodotrimercurat-Ion

[2]. In diesen beiden Verbindungen ist der Cryptand-Ligand jedoch teilweise fehlgeordnet, was sich in hohen Temperaturfaktoren und großer Streuung der gefundenen Bindungslängen, besonders der C–C-Abstände, äußert, so daß exakte Aussagen zur Geometrie des Liganden nicht möglich waren. Mit Quecksilber(II)thiocyanat konnten wir nun eine kristalline Verbindung der formalen Zusammensetzung [Hg(cryptand 222)][{Hg(SCN)₃}₂] (**1**) erhalten, die aus komplexen Kationen [Hg(cryptand 222)]²⁺ und interessanten kettenförmigen Anionen [{Hg(SCN)₃}_n]⁻ aufgebaut ist. Darüberhinaus zeigt der Cryptand-Ligand in dieser Verbindung die geringste Fehlordnung von allen drei Komplexen, so daß hier genauere Aussagen über seine Geometrie möglich sind.

Experimentelles

Die Verbindung wurde in Form hellgelber Kristalle durch Kristallisation aus einer Lösung des Cryptanden und Hg(SCN)₂ in Methanol (beide *c* = 0,033 mol/l) erhalten. Die Verbindung wurde durch IR- und CHN-Analysen sowie durch die Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

C₂₄H₃₆Hg₃N₈O₆S₆ (1326,76 g/mol)

Ber.	C	21,73	H	2,74	N	8,45%,
Gef.	C	21,9	H	2,8	N	8,4%.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Pickardt.

Tab. I. Kristallstrukturdaten von 1.

Summenformel	C ₂₄ H ₃₆ Hg ₃ N ₈ O ₆ S ₆
M _r	1326,76 g mol ⁻¹
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 2478,3(12) pm <i>b</i> = 1540,4(4) pm <i>c</i> = 1049,4(3) pm <i>β</i> = 108,77(3)°
Zellvolumen	3793,1·10 ⁶ pm ³
Z	4
Dichte (berechnet)	2,32 g cm ⁻³
Kristallgröße	0,3 × 0,4 × 0,28 mm ³
F(000)	2480
Meßbereich	0 ≤ 2θ ≤ 55°
Abtastung	ω-Scan
<i>hkl</i> -Bereich	±32, +19, +13
Gemessene Reflexe	4761
Symmetrieunabhängige Reflexe	4029 (<i>R</i> _{int} = 0,0435)
Verwendete Reflexe	3074 <i>F</i> ≥ 4σ(<i>F</i>)
Absorptionskoeff. μ(Mo-K _α)	124,7 cm ⁻¹
Parameterzahl	213
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,042
$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$	0,167
Wichtung	1/[σ ² (<i>F</i> _o ²) + (0,10 <i>P</i>) ²] mit <i>P</i> = [Max(<i>F</i> _o ² , 0) + 2 <i>F</i> _c ²]/3
Δρ _{fin.} (max./min.)	1,11/-1,88 e/10 ⁶ pm ³

Ein geeigneter Einkristall wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer SYNTEX P2₁ untersucht (MoK_α-Strahlung, λ = 71,069 pm, Graphitmonochromator, Raumtemperatur). Die Kristalldaten sind in Tab. I zusammengefaßt. Die Intensitäten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS [3]) unterworfen. Die Schwermetallpositionen wurden mit der Patterson-Methode ermittelt (SHELXS-86 [4]), die restlichen Atome mit Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert (SHELX-76 [5]). Die Positionen der Wasserstoffatome der CH₂-Gruppen des Cryptand-Liganden wurden unter Annahme von sp³-Hybridisierung berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt. Die abschließende Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-93 [6], Geometrieberechnung und graphische Darstellung mit dem Programm PLATON [7]. Die Atomparameter sind in Tab. II, wichtige Bindungsabstände und -winkel in Tab. III zusammengestellt. Abb. 1 zeigt eine Darstellung des Kations [Hg(cryptand 222)]²⁺, Abb. 2 einen Ausschnitt aus dem kettenförmigen

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} (10⁴pm²) für 1.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U _{eq}
Hg1	0,21390(2)	0,07988(4)	1,02737(5)	0,0609(2)
S1	0,1240(2)	0,0929(4)	0,8418(5)	0,093(2)
S2	0,2407(2)	-0,0781(4)	1,0843(4)	0,066(1)
S3	0,2627(3)	0,1882(4)	1,1923(7)	0,107(2)
N1	0,1366(6)	-0,0485(10)	0,6915(15)	0,077(5)
N2	0,2741(7)	-0,0695(10)	1,3697(17)	0,084(6)
N3	0,3760(7)	0,1570(13)	1,2104(16)	0,099(7)
C1	0,1312(6)	0,0089(9)	0,7563(13)	0,057(4)
C2	0,2590(7)	-0,0708(8)	1,2546(19)	0,065(5)
C3	0,3295(7)	0,1684(10)	1,1984(16)	0,066(5)
Hg2	0	0,30160(3)	0,25	0,0354(2)
O1	0,0299(4)	0,1631(6)	0,4127(9)	0,053(3)
O2	-0,0401(4)	0,2910(6)	0,4591(9)	0,052(3)
O3	0,0319(5)	0,4511(6)	0,3863(9)	0,064(3)
N4	0,0936(4)	0,3028(6)	0,3334(10)	0,046(2)
C4	0,1140(6)	0,2108(8)	0,3741(15)	0,057(4)
C5	0,0893(6)	0,1685(9)	0,4757(12)	0,056(4)
C6	-0,0007(6)	0,1479(9)	0,5015(14)	0,065(4)
C7	-0,0146(7)	0,2301(11)	0,5630(13)	0,069(5)
C8	-0,0995(5)	0,2798(9)	0,4025(14)	0,055(4)
C9	0,1186(6)	0,3291(12)	0,2247(14)	0,072(5)
C10	0,1129(6)	0,3619(11)	0,4504(13)	0,071(5)
C11	0,0909(9)	0,4550(10)	0,4224(18)	0,088(7)
C12	0,0047(11)	0,5300(8)	0,3260(16)	0,097(8)

Trithiocyanatomercurat(II)-Anion.*

Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindung ist im festen Zustand aus diskreten [Hg(cryptand 222)]²⁺-Kationen und polymeren [{Hg(SCN)₃}_n]ⁿ⁻-Anionen aufgebaut. Bis auf das Quecksilberatom Hg2 besetzen alle Atome allgemeine Lagen in der Elementarzelle. Das Quecksilberatom Hg2 des komplexen Kations liegt auf einer zweizähligen Drehachse. Damit besitzt das Kation, also auch der Ligand, die Symmetrie C₂. Obwohl die Temperaturfaktoren einiger Kohlenstoffatome des Cryptand-Liganden relativ große Werte besitzen, liegen die Bindungsabstände im Erwartungsbereich; der Ligand ist offenbar kaum ungeordnet, so daß eine Diskussion der Ligandengeometrie gerechtfertigt erscheint. Das Quecksilberatom Hg2 ist achtfach koordiniert von den sechs

* Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD – 401715 angefordert werden.

O-Atomen und den zwei N-Atomen des Liganden. Die sechs Hg–O–Abstände sind nahezu gleich, ihr Mittelwert beträgt 268,8 pm; in $[\text{Hg}(\text{cryptand } 222)][\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ (**2**) wurde ein Abstand von 270 (2) pm gefunden [1]. Der Abstand Hg2–N beträgt

Tab. III. Wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) in **1**.

Symmetriecode: i = $x, -y, z - \frac{1}{2}$; ii = $x, -y, \frac{1}{2} + z$; iii = $-x, y, \frac{1}{2} - z$.

Hg1 – S1	245,0(5)	S1 – Hg1 – S2	111,5(2)
Hg1 – S2	254,2(4)	S1 – Hg1 – S3	128,8(2)
Hg1 – S3	242,8(6)	S1 – Hg1 – N2 ⁱ	93,5(4)
Hg1 – N2 ⁱ	257(2)	S2 – Hg1 – S3	117,3(2)
S1 – C1	162(1)	S2 – Hg1 – N2 ⁱ	86,0(4)
S2 – C2	170(2)	S3 – Hg1 – N2 ⁱ	104,1(4)
S3 – C3	166(2)	Hg1 – S1 – C1	98,1(6)
N1 – C1	115(2)	Hg1 – S2 – C2	98,3(5)
N2 – C2	114(3)	Hg1 – S3 – C3	99,3(6)
N3 – C3	113(3)	Hg1 ⁱⁱ – N2 – C2	128(2)
Hg2 – O1	268,4(9)	S1 – C1 – N1	177(1)
Hg2 – O2	268,9(9)	S2 – C2 – N2	176(2)
Hg2 – O3	269,1(9)	S3 – C3 – N3	176(2)
Hg2 – N4	220(2)	O1 – Hg2 – O2	62,1(3)
O1 – C5	141(2)	O1 – Hg2 – O3	111,6(3)
O1 – C6	140(8)	O1 – Hg2 – N4	73,4(3)
O2 – C7	142(2)	O1 – Hg2 – O1 ⁱⁱⁱ	74,7(3)
O2 – C8	141(2)	O1 – Hg2 – O2 ⁱⁱⁱ	111,9(3)
O3 – C11	139(2)	O1 – Hg2 – O3 ⁱⁱⁱ	172,7(3)
O3 – C12	143(2)	O1 – Hg2 – N4 ⁱⁱⁱ	107,4(3)
N4 – C4	152(2)	O2 – Hg2 – O3	75,0(3)
N4 – C9	152(2)	O2 – Hg2 – N4	107,2(3)
N4 – C10	148(2)	O2 – Hg2 – O2 ⁱⁱⁱ	173,0(3)
C4 – C5	153(2)	O2 – Hg2 – O3 ⁱⁱⁱ	111,3(3)
C6 – C7	151(2)	O2 – Hg2 – N4	72,9(3)
C8 – C9 ⁱⁱⁱ	148(2)	O3 – Hg2 – N4	71,9(4)
C10 – C11	153(2)	O3 – Hg2 – O3 ⁱⁱⁱ	62,4(3)
C12 – C12 ⁱⁱⁱ	154(2)	O3 – Hg2 – N4 ⁱⁱⁱ	107,2(4)
		N4 – Hg2 – N4 ⁱⁱⁱ	179,1(3)
		O1 ⁱⁱⁱ – Hg2 – N4 ⁱⁱⁱ	73,4(3)

220(2) pm; in **2** ist dieser Abstand 217(2) pm. Als Koordinationspolyeder für das Hg-Atom kann ein stark verzerrter Würfel angenommen werden, unter Berücksichtigung der sehr unterschiedlichen Längen für die Bindungen Hg–O und Hg–N erscheint jedoch die Beschreibung als zweifach überdachtes trigonales Antiprisma geeigneter. Die Strukturen des freien [2.2.2] Cryptanden sowie eines Boran-Komplexes $[(\text{cryptand } 222)(\text{BH}_3)_2]$ wurden von Metz *et al.* [8] bestimmt. Sie finden für den freien Liganden folgende mittlere Bindungslängen: C–O 141 pm, C–C 150 pm; dies entspricht gut den in **1** beobachteten gemittelten Abständen von 141(2) pm für C–O und 151(2) pm für C–C. Die

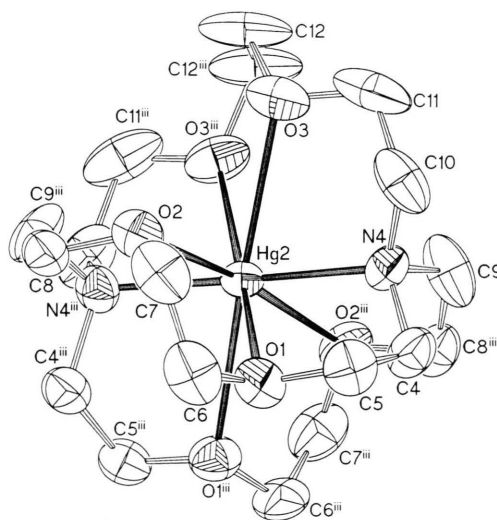


Abb. 1. Struktur des Kations $[\text{Hg}(\text{cryptand } 222)]^{2+}$ in **1** (Wasserstoffatome nicht eingezeichnet, Symmetriecode s. Tab. III).

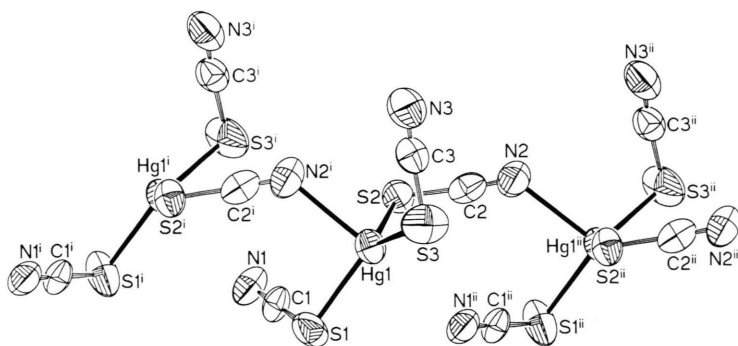


Abb. 2. Ausschnitt aus der Anionkette $[\{\text{Hg}(\text{SCN})_3\}^{n-}]_n$ in **1** (Symmetriecode s. Tab. III).

mittlere C–N-Bindungslänge im freien Liganden ist 145,9(4) pm, im BH_3 -Addukt wird sie durch die Komplexbildung auf 150,7(5) pm vergrößert. Dies stimmt sehr gut mit dem Mittelwert von 151(3) pm in **1**, in dem die N-Atome ebenfalls Bindungen eingehen, überein. Die Konformation des Cryptanden in **1** ist, wie in allen bisher bekannten Cryptaten dieses Liganden, *endo-endo*.

Das komplexe Anion bildet gewinkelte Ketten $-\text{Hg}-\text{SCN}-\text{Hg}-$, die in *c*-Richtung im Kristall verlaufen. Die Bindungsabstände in der Kette betragen $\text{Hg1}-\text{S2}$ 254,2(4) pm und $\text{Hg1}-\text{N2}^i$ 257(2) pm. Jedes Quecksilberatom ist darüberhinaus an die Schwefelatome zweier terminaler SCN-Liganden (S1 und S3) gebunden, der mittlere Bindungsabstand für diese terminalen Gruppen beträgt 244 pm; dieser Abstand ist etwas größer als die Hg–S-Bindungslänge von 238,1(6) pm in $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ [9]. Der Abstand eines Atoms Hg1 zu einer benachbarten $\text{N1}-\text{C1}-\text{S1}$ -Gruppe, z. B. $\text{Hg1} \cdots \text{N1}$, beträgt 300(2) pm; dies könnte einer weiteren, schwachen Bindung entsprechen, so daß als effektives Koordinationspolyeder eine verzerrte trigonale Bipyramide resultieren würde.

Der Mittelwert für die Winkel Hg–S–C beträgt $98,6(6)^\circ$; dieser Wert stimmt gut mit dem in $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ gefundenen von $97,6^\circ$ überein. Die

SCN-Gruppen sind praktisch linear, die S–C- und C–N-Bindungslängen liegen im Bereich der üblicherweise in Thiocyanaten gefundenen Abstände [10].

Komplexe Thiocyanatomercurate sind in Form einiger Alkalimetallsalze bzw. des Ammoniumsalzes bekannt, so z.B. $\text{Cs}[\text{Hg}(\text{SCN})_3]$ [11]. In diesem liegt jedoch ein völlig anders gebautes Ion vor, nämlich ein Dimer $[\text{Hg}_2(\text{SCN})_6]^{2-}$. Die beiden Hg-Atome sind hier unsymmetrisch durch die Schwefelatome zweier SCN-Gruppen verbrückt (mittlere Abstände Hg–S 257 bzw. 306 pm) und tragen jeweils zwei terminale SCN-Liganden; die S–Hg-Bindungslängen für diese terminalen Liganden liegen zwischen 243 und 248 pm, die Koordination der Hg-Atome ist verzerrt tetraedisch.

Die Kationen in **1** sind in Hohlräumen zwischen den parallelen Anionketten angeordnet. Der kürzeste Kontaktabstand zwischen Atomen der Anionketten wird für $\text{N1} \cdots \text{C4}$ gefunden, er beträgt 331(2) pm und könnte einer Wasserstoffbindung zwischen diesen Atompaaaren entsprechen.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

- [1] J. Pickardt, B. Kühn, Z. Naturforsch. **49b**, 1031 (1994).
- [2] J. Pickardt, B. Kühn, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1995**, 451.
- [3] N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallogr. **A39**, 158 (1983).
- [4] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Univ. Göttingen (1986).
- [5] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge, England (1976).
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Univ. Göttingen (1993).
- [7] A. L. Spek, Acta Crystallogr. **A46**, C34 (1990).
- [8] B. Metz, D. Moras, R. Weiss, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, **1976**, 423.
- [9] A. L. Beauchamp, D. Goutier, Can. J. Chem. **50**, 977 (1972).
- [10] V. M. Samoilenko, in A. M. Golub, H. Köhler (Herausg.): Chemie der Pseudohalogenide, S. 275–297, Hüthig, Heidelberg (1979).
- [11] G. Thiele, R. Bauer, D. Messer, Naturwissenschaften **61**, 215 (1974).